(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-55205 (P2002-55205A)

(43)公開日 平成14年2月20日(2002.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
G 0 2 B	1/11		B 3 2 B	7/02	103	2H049
B 3 2 B	7/02	103		27/30	D	2 K 0 0 9
	27/30		G 0 2 B	5/30		4F100
G 0 2 B	5/30			1/10	Α	

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 22 頁)

(21)出願番号	特願2000-244796(P2000-244796)	(71)出願人	000005201	
			45 L 07 Hr	

富士写真フイルム株式会社平成12年8月11日(2000.8.11)神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 池山 昭弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよび画像表示装置

(57)【要約】

(22)出願日

【課題】反射率が低く、防汚性、表面のゴミ付着防止性 のすぐれた反射防止フィルム、およびそれを用いた偏光 板、画像表示装置を提供すること。

【解決手段】透明支持体上に、少なくとも1層の低屈折率層を有し、かつ450nmから650nmの平均反射率が2.5%以下である反射防止フィルムで、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有され、かつ該表面層のX線光電子分光法によるFls/Clsピーク強度比が0.2~5.0、Si2p/Flsピーク強度比が、0.05~2.0であり、該表面の動摩擦係数が0.25以下である反射防止フィルム、さらにはこのフィルムを用いた偏光板、画像表示装置が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に少なくとも1層の低屈折率層を有し、かつ450nmから650nmの平均反射率が2.5%以下である反射防止フィルムにおいて、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有されており、かつ該表面のX線光電子分光法によるF1s/C1sピーク強度比が0.2~5.0であり、Si2p/F1sピーク強度比が0.05~2.0であり、該表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 反射防止フィルムの表面層に、含フッ素ポリマーおよびポリオルガノシロキサンが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサンの平均分子量が500以上であることを特徴とする請求項2記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 含フッ素ポリマーとポリオルガノシロキサンが、化学的に結合していることを特徴とする請求項2または3に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 反射防止フィルム表面のポリエチレンテレフタレートに対する垂直剥離帯電量が、±200pC (ピコクーロン) / c m²以内であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 反射防止フィルム表面の表面抵抗が $1 \times 10^{12}\Omega/s$ q以下であることを特徴とする請求項 $1 \sim 5$ のいずれかにに記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 低屈折率層と透明支持体の間に、該透明支持体の屈折率より0.05以上高い屈折率を有する高屈折率層を有することを特徴とする請求項1~6のいず 30れかに記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 低屈折率層と透明支持体の間に防眩層を有し、ヘイズ値が5から20%であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の反射防止フィルムを、偏光板の偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項10】請求項1~8のいずれかに記載の反射防止フィルムを有することを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性、帯電防止性の改良された反射防止膜、及びそれを用いた画像表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】反射防止フィルムは一般に、陰極管表示 装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル (PD P) や液晶表示装置 (LCD) のような画像表示装置に おいて、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り 50 込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率 を低減するディスプレイの最表面に配置される .

反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜によるものや、透明支持体の屈折率よりも低い 屈折率を有する層(低屈折率層)を塗布することにより 反射率を下げた低反射フィルム等が一般によく知られて いる。

【0003】透明支持体上に透明支持体の屈折率よりも 低い屈折率を有する層(低屈折率層)を有する反射防止 10 フィルムにおいて、反射率を低減するためには低屈折率 層を十分に低屈折率化する必要が生じる。例えばトリア セチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトー ルヘキサアクリレートのUV硬化被膜をハードコート層 とする反射防止フィルムで450nmから650nmに おける平均反射率を2.5%以下にするためには屈折率 を1. 45以下にしなければならない。屈折率1. 45 以下の素材として、無機物ではシリカ、フッ化マグネシ ウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大き い含フッ素有機化合物等が用いられる。このような低配 20 折率層は、通常、反射防止フィルムの最外層に設けられ る。そのため、このような反射防止フィルムを画像表示 装置の表面に設けた場合、表面での汚れ付着や、汚れの 拭き取りにくさが問題となる。この時、低屈折率層が含 フッ素有機化合物の場合、その表面の撥水性・撥油性に より、防汚性が付与できる。また、シリカ等の無機化合 物が表面に有る場合、低屈折率層上に防汚層として、含 フッ素化合物が設けられる。

【0004】低屈折率層として、含フッ素有機化合物を用いたり、防汚層として含フッ素化合物を用いたりして、最表面層に含フッ素化合物を有する場合、CFx基が、負のはく離帯電を起こしやすいために、反射防止フィルムの取り扱い・加工時にゴミが付着しやすい、この反射防止フィルムを画像表示装置の表面に設けた場合、ほこりが着きやすいといった問題が生じる。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反射率が低く、防汚性、帯電防止性のすぐれた反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、上記特性に優れた反射防止フイルムを用いた偏光板、及び画像表示装置を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 透明支持体上に少なくとも1層の低屈折率層を有し、かつ450nmから650nmの平均反射率が2. 5%以下である反射防止フィルムにおいて、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有されており、かつ該表面のX線光電子分光法によるF1s/C1sピーク強度比が0.2~5.0であり、Si2p/F

٠.

1 s ピーク強度比が 0.05~2.0であり、該表面の動摩擦係数が 0.25以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

- 2. 反射防止フィルムの表面層に、含フッ素ポリマーおよびポリオルガノシロキサンが含有されていることを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。
- 3. ポリオルガノシロキサンの平均分子量が500以上であることを特徴とする上記2記載の反射防止フィルム。
- 4. 含フッ素ポリマーとポリオルガノシロキサンが、化 10 学的に結合していることを特徴とする上記2または3に記載の反射防止フィルム。
- 5. 反射防止フィルム表面のポリエチレンテレフタレートに対する垂直剥離帯電量が、±200pC (ピコクーロン) / c m²以内であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の反射防止フィルム。
- 6. 反射防止フィルム表面の表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega$ s q 以下であることを特徴とする上記 $1 \sim 5$ のいずれかにに記載の反射防止フィルム。
- 7. 低屈折率層と透明支持体の間に、該透明支持体の屈 20 折率より 0. 05以上高い屈折率を有する高屈折率層を 有することを特徴とする上記 1~6のいずれかに記載の 反射防止フィルム。
- 8. 低屈折率層と透明支持体の間に防眩層を有し、ヘイズ値が5から20%であることを特徴とする上記1~7のいずれかに記載の反射防止フィルム。
- 9. 上記1~8のいずれかに記載の反射防止フィルム
- を、偏光板の偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少な*

*くとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

10. 上記1~8のいずれかにに記載の反射防止フィルムを有することを特徴とする画像表示装置。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。図1の(a)に示す態様は、透明支持体1、低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1と低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率図1の(b)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1と低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率

【0008】図1の(c)に示す態様は、透明支持体 1、ハードコート層3、高屈折率層4、低屈折率層2の 順序の層構成を有する。透明支持体1、高屈折率層4お よび低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有 する。

低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<高屈折率層 の屈折率

図1の_(c)のように、高屈折率層4と低屈折率層2とを有する反射防止膜では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式(I)を、低屈折率層が下記式(II)をそれぞれ満足することが好ましい。

 $(m \lambda / 4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m \lambda / 4) \times 1.3 \cdots$ 式(1)

式 (I) 中、mは正の整数(一般に 1 、 2 または 3) で 30%高屈折率層の膜厚(n m)である。

あり、n」は高屈折率層の屈折率であり、そして、d」は※

 $(n \lambda/4) \times 0. 7 < n_2 d_2 < (n \lambda/4) \times 1. 3 \cdots \rightarrow (II)$

式(II)中、n は正の奇数(一般に 1)であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の膜厚 (n_m) である。式(I)、(II)において、 λ は波長であり、 $500\sim550$ n_m の範囲の値である。なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たすm(正の整数)が存在することを意味している。上記数式(II)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(II)を満たすm(正の奇数、一般に m1)が存在することを意味している。

【0009】図1の(d)に示す態様は、防汚層を付与する場合の構成の1例を示したものである。透明支持体1、ハードコート層3、高屈折率層4、低屈折率層2、防汚層5の順序の層構成を有する。高屈折率層4および低屈折率層2は、それぞれ上記式(1)、(11)を満たす屈折率、膜厚にすることが好ましい。また、防汚層4の膜厚は、下層の屈折率、膜厚設定による反射防止性能に影響しない膜厚に設定することが好ましく、一般的には20nm以下が好ましい。図1の(d)に示した構成

は、1 つの例であり、この例の他にも、図1の(a)、(b)の低屈折率層を、低屈折率層+防汚層に置き換える構成をとることができる。

【0010】また、本発明においてはハードコート層に凹凸を付与して防眩性反射防止フィルムとすることも好ましい。この場合、このハードコート層を高屈折率化することが特に好ましい。この基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1(e)に示す態様は本発明の防眩性反射防止フィルムの一例であり、透明支持体1、ハードコート層3、そして低屈折率層2の順序の層構成を有する。6は粒子である。ハードコート層の粒子以外の部分の素材の屈折率は、1、45~2、30であることが好ましく、1、57~2、10であることがより好ましく、低屈折率層の屈折率は1、38~1、49であることが好ましい。ハードコート層3は複数の層から成ってもよい

に影響しない膜厚に設定することが好ましく、一般的に 図1 (e) に示されるような反射防止膜では、低屈折率は20 n m以下が好ましい。図1 σ (d) に示した構成 50 層が下記式 (III) を満足することが好ましい。

 $(m \lambda/4) \times 0.$ $7 < n_1 d_1 < (m \lambda/4) \times 1.$ 3 (111)

式中、mは正の奇数(一般に1)であり、n1は低屈折 率層の屈折率であり、そして、d」は低屈折率層の膜厚 (nm) である。 A は波長であり、 500~550 nm の範囲の値である。

【0011】本発明のハードコート層の屈折率は1つの 値で記述されず、ハードコート層を形成する素材中に粒 子が分散している屈折率不均一層であることも好まし い。ハードコート層を形成する素材の屈折率は1.57 ~2.00であることが好ましい。高屈折率素材が二以 10 上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとチタン、ア ルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、及びアンチモンの うちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からな る粒径100mm以下の微粒子とからなる場合、微粒子 の粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じ ず、光学的には均一な物質として振舞うことが、特開平 8-110401等に記載されている。

【0012】以下、各層について説明する。

[透明支持体] 透明支持体としては、プラスチックフィ ルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを 20 形成するポリマーとしては、セルロースエステル(例、 トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース)、ポ リアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリ エチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレー ト)、ポリスチレン、ポリオレフィン、アートン、ゼオ ネックスなどが挙げられる。このうちトリアセチルセル ロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナ フタレート、アートン、ゼオネックスが好ましく、特に トリアセチルセルロースが好ましい。本発明の反射防止 フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を 設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明 支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光 層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロー スが用いられるため、本発明の防眩性反射防止フィルム をそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では 好ましい。透明支持体の光透過率は80%以上であるこ とが好ましく、86%以上であることがさらに好まし い。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが 好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。 透明支持体の屈折率は、1. 4~1. 7であることが好 40 ましい。透明支持体には、機能性付与のため、下塗り 層、帯電防止層、マット層、滑り層等を設けることも好 ましい。

【0013】 [ハードコート層・防眩性付与層] 本発明 の反射防止フィルムでは、ハードコート層を、必要に応 じて、フィルム強度向上の目的で透明支持体と低屈折率 層の間に塗設してもよい。また、本発明のハードコート 層の屈折率は、上層もしくは支持体の屈折率に応じて、 調整することができる。この屈折率は、1.45~1.

は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有す るポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖 として有するポリマーであることがさらに好ましい。バ インダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和 炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不 飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架 橋しているバインダーポリマーを得るためには、二個以 上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いること が好ましい。また、ハードコート層を高屈折率にする場 合には、このモノマーの構造中に芳香族環、フッ素以外 のハロゲン原子、硫黄、リン、窒素の原子から選ばれた 少なくとも1つを含むことも好ましい。

【0014】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸 とのエステル (例、エチレングリコールジ (メタ) アク リレート、1,4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペ ンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート)、ペ ンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメ チロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチ ロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリ スリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ スリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリス リトールヘキサ (メタ) アクリレート、1、2、3ーシ クロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリ アクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニ ルベンゼンおよびその誘導体(例、1、4ージビニルベ ンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチル エステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニ ルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド (例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリル アミドが含まれる。高屈折率モノマーの例には、ビス (4-メタクリロイルチオフェニル) スルフィド、ビニ ルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタク リロキシフェニルー4'ーメトキシフェニルチオエーテ ル等が含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリ マーは、多官能エポシキ化合物の開環重合反応により合 成することが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を 有するモノマーは、塗布後電離放射線または熱による重 合反応により硬化させる必要がある。

【0015】上記の多官能モノマーの重合反応の内、光 重合開始剤を用いることは特に好ましい。光重合開始剤 の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒ ラーのベンゾイルベンゾエート、αーアミロキシムエス テル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチ オキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光 増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチル アミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホスフィ ン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれ 90の範囲が好ましい。ハードコート層に用いる化合物 50 る。光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対

して、 $0.1 \sim 15$ 重量部の範囲で使用することが好ましく、 $1 \sim 10$ 重量部の範囲で使用することがさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

【0016】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモ ノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応に より、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよ い。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキ シ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、 カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロ ール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホ ン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミ ン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、 テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架 橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブ ロックイソシアナート基のように、分解反応の結果とし て架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明に おいて架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分 解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架 橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる 20 必要がある。

【0017】更にハードコート層には、屈折率の調節や 膜の硬化強度を高めるための無機の微粒子を添加しても 良い。無機の微粒子としては平均粒子サイズが 0.5μ m以下のものが好ましく、0. 2 μ m以下のものが特に 好ましい。無機微粒子としては二酸化ケイ素粒子、二酸 化チタン粒子、二酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニ ウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリ ウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子 があげられ、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸 30 化アルミニウム粒子が特に好ましい。これらの微粒子 は、塗布液中での安定性、膜強度の強化のために、表面 処理されていることも好ましい。また、ハードコート層 の屈折率を高めることも好ましい。このためには、チタ ン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、 錫、及びアンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種 の金属の酸化物からなる粒径100mm以下、好ましく は50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。微 粒子の例としては、TiOz、ZrOz、Al2O3、In 2O3、ZnO、SnO2、Sb2O3、ITO等が挙げら れる。また、ハードコート層に導電性を持たせることも 好ましい。このためには、導電性無機微粒子を添加する ことが好ましい。導電性無機微粒子は、酸化錫、酸化イ ンジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが含まれる。酸化 錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子 は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、 さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子 を構成する成分の中で最も含有量(重量%)が多い成分 を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、S b. Cu. Fe. Mn. Pb. Cd. As. Cr. H.

g、Zn、Al、Mg、Si、P、S、B、Nb、In、V およびハロゲン原子が含まれる。酸化錫および酸化インジウムの導電性を高めるために、Sb, P, B, Nb, In, V およびハロゲン原子を添加することが好ましい。Sb を含有する酸化錫(ATO)およびSn を含有する酸化インジウム(ITO)が特に好ましい。ATO 中のSb の割合は、 $3\sim20$ 重量%であることが好ましい。ITO 中のSn の割合は、 $5\sim20$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全重量の $10\sim90$ 重量%であることが好ましく、 $20\sim80$ 重量%であると更に好ましく、 $30\sim60$ 重量%が特に好ましい。また、ハードコート層の厚さは $1\sim15\mu$ mあることが好ましい。

【0018】また、本発明においては、防眩性の付与の ために、上記のハードコート層にマット粒子を分散させ ることもできる。また、ハードコート層を高屈折率に し、マット剤を分散させ、ハードコート層と高屈折率層 を兼ねた防眩層とすることもできる。また、このマット 剤添加によりハードコート層の干渉による反射率悪化、 色むら防止も可能となる。このようなマット剤として は、樹脂または無機化合物の粒子が用いられ、例えば、 シリカ粒子やTiO₂粒子、架橋アクリル粒子、架橋ス チレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂 粒子などが好ましく用いられる。平均粒径は1.0~1 0.0μ mが好ましく、 $1.5\sim7.0\mu$ mがより好ま しい。また、粒子の形状としては、真球、不定形のいず れも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用して用い てもよい。また、ハードコート層の膜厚の2分の1より も大きい粒径の粒子が、該粒子全体の40~100%を 占めることが好ましい。粒度分布はコールターカウンタ 一法や遠心沈降法等により測定できるが、分布は粒子数 分布に換算して考える。この場合ハードコート層膜厚は $2\sim10\mu$ mが好ましく、 $3\sim6\mu$ mがより好ましい。 また、本発明のマット剤粒子中から、平均粒径から大き く外れる粗大粒子を除くことが好ましい。この粗大粒子 の存在が、輝点欠陥の原因となる場合もある。粗大粒子 の除去方法としては、マット剤の風力分級、もしくはマ ット剤分散液、塗布液のろ過等の手段がある。

た結果、剥離帯電により表面が正に帯電し易いポリオル ガノシロキサン化合物を添加し、特定の表面組成、表面 滑り性にすることで帯電性、ほこりの付着性を抑えられ

【0020】本発明の反射防止フィルムの最表面層(低 屈折率層あるいは防汚層) の表面組成は、特定のフッ素 含率 (F含率)及びケイ素含率 (Si含率)である。こ の表面のF含率及びSi含率は、X線光電子分光法(X PS) により測定できる。本発明における、XPSの F、Si、Cの値は測定時のおのおののピークの面積 を、各元素の表面の存在量に換算した値である。X線光 電子分光法による表面の元素組成の測定には、励起用X 線源としてMg-Kα線を用い、真空度は5×10⁻⁵P a以下で光電子の検出は試料面に対して垂直の方向で行 なう。C1s電子の検出には結合エネルギーが300e vから270evの範囲をスキャンスピード0.2ev /秒以下で測定し、F1s電子の検出には結合エネルギ ーが700evから680evの範囲をスキャンスピー ド0.2 e v / 秒以下で測定する。Si2p電子の検出 には、結合エネルギーが110eVから、94eVの範 20 囲をスキャンスピードO.2 e v/秒以下で測定する。 この際に、励起用X線の照射でF1s電子の信号は急激 に減衰するため、X線の照射からF1sピークの測定終 了までの所要時間が50秒を越えないようにする必要が ある。ピーク強度は、ベースラインからピークの最大値 までの面積を測定することにより求められる。この方法 で求めたF1s/C1sのピーク強度比は、試料表面近 傍のフッ素と炭素の組成比、Si2p/F1sのピーク 強度比は、試料表面近傍のフッ素とケイ素の組成比を表 すものである。

【0021】本発明の反射防止フィルムは、表面のF1 s/C1sピーク強度比が0.2~5.0である。F1 s/C1sピーク強度比が大きすぎると、表面が負に帯 電しやすく、反射防止フィルム表面にほこりがつき易 い。F1s/C1sピーク強度比が低すぎると、表面に ついた汚れの拭き取り性が悪化する、低屈折率層の屈折 率が上昇する等の問題が生じる。F1s/C1sピーク 強度比は、より好ましくは0.2~2.0、さらに好ま しくは0.3~1.5の範囲である。また、Si2p/ F1sピーク強度比は、0.05~2.0である。ここ 40 で示されるケイ素は、後述する動摩擦係数とあわせて、 表面にポリオルガノシロキサンが存在することを示す指 標となる。Si2p/F1sが0.05未満となると表 面が負に帯電しやすくなる。また、Si2p/F1sが 2. 0を越えると、低屈折率層の屈折率増加、表面の防 汚性が悪化する。Si2p/F1s値は、0.08~ 1. 5がより好ましく、0. 1~1. 0の範囲が特に好 ましい。また、本発明の反射防止フィルムの表面の動摩 擦係数は、0.25以下である。この動靡擦係数は、表 面にポリオルガノシロキサンが存在することを示す指標 50

となる。動摩擦係数が0.25以下であることにより、 表面の帯電性、ほこり非付着性が良好となる。また、指 紋付着汚れのふきとり性も、滑り易い方が良好である。 より好ましい動摩擦係数は0.20以下であり、特に好 ましくは0.18以下である。

【0022】本発明の反射防止膜表面の帯電しやすさ は、垂直剥離帯電試験により、測定できる。測定サンプ ルはあらかじめ測定温度湿度の環境下で2時間以上放置 しておく。測定装置は、測定サンプルを置く台と相手の 10 フィルムを保持して、測定サンプルに上から圧着と剥離 を繰り返すヘッドからなり、このヘッドに帯電量を測定 するエレクトロメーターがつながっている。測定する反 射防止フィルムを台に乗せ、ヘッドにポリエチレンテレ フタレートを装着する。測定部分を除電したのち、ヘッ ドを測定サンプルに圧着させ剥離させることを繰り返 し、1回目の剥離時と5回目の剥離時の帯電の値を読 み、1回目と5回目の剥離帯電値が±100pC/cm ² である場合に、5回目の帯電の値を垂直剥離帯電と する。

【0023】本発明の反射防止フィルムは、ポリエチレ ンテレフタレートに対して常温常湿 (23~26℃、5 0~70%RH) で測定した垂直剥離帯電が±200p C(ピコクーロン)/cm²以内であることが好まし い。より好ましくは±150pC/cm²以内であり、 さらに好ましくは $\pm 100 p C / c m^2$ 以内である。垂 直剥離帯電値は、相手フィルムや測定サンプルの種類に よってプラスに帯電する場合と、マイナスに帯電する場 合があるが、問題となるのは絶対値の大きさである。ま た、一般的に低湿下の方が帯電の絶対値は大きくなる。 本発明では、この値が小さいことが望ましい。また、本 発明において、発生した電荷の除去のために、反射防止 層を付与したフイルムの表面抵抗値を下げることも好ま しい。好ましい表面抵抗値は、10¹²Ω/sq以下であ り、より好ましくは $10^{10}\Omega/sq$ 以下であり、さらに 好ましくは、 $10^8\Omega/s$ q である。表面抵抗は、四探 針法により測定することができる。表面抵抗値を下げる ためには、本発明のハードコート層、高屈折率層等に導 電性を持たせる方法や、低屈折率層に帯電防止剤を添加 する方法、あるいはこれらの層以外に帯電防止層を設け る方法が挙げられる。

30

【0024】本発明において、低屈折率層の形成方法と しては、SiO2等の無機の低屈折率化合物を蒸着、ス パッタリング等により付与する方法、あるいは熱または 電離放射線により架橋する含フッ素化合物、粒子とバイ ンダーを用い、粒子間あるいは粒子内部に空隙を有する 層、ゾルゲル法による低屈折率層等を塗工により付与す る方法が挙げられる。このうち、竣工による形成法が、 連続、大量生産性がよく、好ましい。また、低屈折率層 に含フッ素ポリマーが含まれない場合は、オーバーコー ト層として含フッ素化合物重合体を含む層を付与するこ

とで対応することができる。低屈折率層の屈折率は、低 ければ反射防止性能が良化するため好ましいが、低屈折 率層の強度付与の観点では困難となる。このバランスを 考えると、低屈折率層の屈折率は1.30~1.50で あることが好ましく、1.35~1.49であることが さらに好ましい。

【0025】低屈折率層、もしくはオーバーコート層に 用いられる含フッ素ポリマーとしては、含フッ素ビニル ポリマー、含フッ素ポリエーテル、含フッ素ポリシロキ サン等、含フッ素モノマーを構成単位とした重合体/共 10 重合体の他、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物 (例えば(ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2ーテト ラデシル) トリエトキシシラン) 等の重合体等が挙げら れる。これらの重合体は、塗布以前に重合したものでも 良いし、塗布後塗膜中で重合したものでも良い。含フッ 素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノ マーの重合反応により合成することが好ましい。含フッ 素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィ ン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライ ド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレ ン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロー2,2 - ジメチル-1, 3 - ジオキソール等)、(メタ)アク リル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導 体類 (例えばビスコート6FM (大阪有機化学製) やM -2020 (ダイキン製)等)、完全または部分フッ素 化ビニルエーテル類、パーフルオロポリエーテルおよび その誘導体等である。これらの中から1種を重合して、 あるいは複数のモノマーを任意の比率で組み合わせて共 重合により目的のポリマーを得ることができる。

【0026】また、上記含フッ素モノマーと、フッ素原 30 子を含有しないモノマーとの共重合体を含フッ素ポリマ ーとして用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特 に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピ レン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、 アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸 メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキ シル)、メタクリル酸エステル類 (メタクリル酸メチ ル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレ ングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体 $(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、<math>\alpha-40$ メチルスチレン等)、ビニルエーテル類 (メチルビニル エーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピ オン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類 (N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキ シルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリ ロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0027】含フッ緊ポリマー中に、熱または放射線架 僑性構造を導入することは、特に好ましい。架橋性基付 与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレート

キシプロピルトリメトキシシラン、ビニルグリシジルエ ーテル等のように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有 するビニルモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシ ル基、アミノ基、スルホン酸基等を有するビニルモノマ ー (例えば (メタ) アクリル酸、メチロール (メタ) ア クリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレー ト、アリルアクリレート、ヒドロキシアルキルビニルエ ーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル等)が挙げ られる。後者は共重合の後、ポリマー中の官能基と反応 する基ともう1つ以上の反応性基をもつ化合物を加える ことにより、架橋構造を導入できることが特開平10-25388公報および特開平10-147739公報に 記載されている。架橋性基の例には、アクリロイル、メ タクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジ ン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジ ン、カルボキシル、メチロールおよび活性メチレン基等 が上げられる。含フッ素共重合体が、加熱により反応す る架橋基、もしくはエチレン性不飽和基と熱ラジカル発 生剤、もしくはエポキシ基と熱酸発生剤等の組み合わせ により、加熱により架橋する場合、熱硬化型であり、エ チレン性不飽和基と光ラジカル発生剤もしくは、エポキ シ基と光酸発生剤等の組み合わせにより、光(好ましく は紫外線、電子ビーム等)の照射により架橋する場合、 電離放射線硬化型である。フッ素ポリマーとしては、市 販されている素材を使用することもできる。市販されて いるフッ素ポリマーの例としては、サイトップ(旭硝 子)、テフロンAF(デュポン)、ポリフッ化ビニリデ ン、ルミフロン(旭硝子)、オプスター(JSR)、等 があげられる。

【0028】本発明においては、上記の含フッ素ポリマ 一の他に、ポリオルガノシロキサン化合物が含まれるこ とが好ましい。本発明のポリオルガノシロキサン化合物 は、滑り性、表面濃縮性が必要なため、重合体として添 加することが好ましい。このポリオルガノシロキサン化 合物は、表面濃縮性、正の表面帯電性、滑り性、撥水性 等をもつ。このため、フッ素ポリマーと共存させると、 一緒に表面に濃縮し、フッ素による表面の負の帯電性を 相殺し、帯電性を改良する、滑り性改良により、表面強 度を向上させる、汚れを拭き取りやすくする等の効果が ある。このようなポリオルガノシロキサンとしては、例 えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサ ン等のポリアルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキ サン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリアリール シロキサンのほかに、特公昭53-292号、特公昭5 5-49294号、特開昭60-140341号等の各 公報に記載されているような、炭素数5以上のアルキル 基を持つオルガノポリシロキサン、側鎖にポリオキシア ルキレン基を有するアルキルポリシロキサン、側鎖にア ルコキシ、ヒドロキシ、水素、カルボキシル、アミノ、 や、ビニルトリメトキシシラン、ヮーメククリロイルオ 50 メルカプト基を有するようなオルガノポリシロキサン等

の変性ポリシロキサンを用いることもできるし、シロキ サンユニットを有するブロックコポリマーや、特開昭6 0-191240号に記載されているようなシロキサン ユニットを側鎖に持つグラフトコポリマーを用いること もできる。これらの化合物の合成法及び化合物について は、独国特許第1、938、959号、米国特許第2, 694,637号、米国特許第3,042,522号、 特公昭51-33600号、特公昭52-22040 号、特開昭59-31543号、特開昭60-5401 5号、特開昭62-203152号、特開昭62-26 9139号、特開昭62-269139号、特開平2-301750号、特開平2-115836号、特公平3 -2285号、特開平6-102615号等に詳しい記 載がある。好ましい具体例としては、KF-96 (信越 化学社製)、SF1023、SF1054、SF107 9 (General Electric社製)、DC190、DC20 0、DC510、DC1248 (Dow Corning社製)、 BYK300, BYK310, BYK320, BYK3 22、BYK330、BYK370 (BYK Chemie社 製)、L-45、F2-3704、F2-3711、F Z-3722、FZ-3720、L-9000 (日本ユ ニカー) などが挙げられる。このようなポリオルガノシ ロキサン化合物のうち、ポリアルキルシロキサン構造を 含有するものが特に好ましく、ポリジメチルシロキサン 構造を有するものが、もっとも好ましい。

【0029】上記のポリオルガノシロキサンが、十分な 滑り性、帯電防止性を有し、フッ素化合物による撥油 性、低屈折率性を悪化させないためには、数平均分子量 (GPC法によるポリスチレン換算値)が500~10 万の範囲にあることが好ましい。より好ましくは数平均 30 分子量800~5万、特に好ましくは1000~3万で ある。上記のポリオルガノシロキサン化合物が、含フッ 素ポリマーと化学的に結合していることは、ポリオルガ ノシロキサンの転写による、経時での性能の悪化、転写 面の性能への悪影響を抑えるために、特に好ましい。こ れは、例えば末端にアクリル基、メタクリル基、ビニル エーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサ ンと前述したフッ素ポリマーを構成するモノマー/共重 合モノマーとの共重合、末端にラジカル発生基を持つポ リオルガノシロキサンによる前記モノマーの重合、官能 40 基を持つポリオルガノシロキサンと、含フッ素共重合体 との反応等によって得られる。フッ素素材による低屈折 率層あるいはオーバーコート層は、水に対する接触角が 90~120度であることが好ましい。

【0030】上記のフッ素素材による低屈折率層中に無機微粒子を用いることは、強度改良の点で好ましい。無機微粒子としては非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、2

n, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, M n、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、M o、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、M g、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金 属を含む無機化合物を用いても良い。特に好ましい無機 化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。無機 微粒子の平均粒径は0.001~0.2 μ m であること が好ましく、 $0.005\sim0.05\mu m$ であることがよ り好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一(単分散)で あることが好ましい。無機微粒子の添加量は、低屈折率 層の全重量の5~90重量%であることが好ましく、1 0~70重量%であると更に好ましく、10~50重量 %が特に好ましい。無機微粒子は表面処理を施して用い ることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処 理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリ ング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリン グ剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オル ガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング 剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。該 無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング処理が 特に有効である。

【0031】低屈折率層として、無機もしくは有機の微 粒子を用い、微粒子間または微粒子内のミクロボイドと して形成した層を用いることも好ましい。粒子間のミク ロボイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねるこ とにより形成することができる。なお、粒径が等しい (完全な単分散の)球状微粒子を最密充填すると、26 体積%の空隙率の微粒子間ミクロボイドが形成される。 粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、48体 積%の空隙率の微粒子間ミクロボイドが形成される。実 際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内ミク ロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からか なり変動する。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈 折率が低下する。微粒子を積み重ねてミクロボイドを形 成と、微粒子の粒径を調整することで、粒子間ミクロボ イドの大きさも適度の(光を散乱せず、低屈折率層の強 度に問題が生じない)値に容易に調節できる。さらに、 微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間ミクロボイド の大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得る ことができる。これにより、低屈折率層は微視的にはミ クロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視 的には均一な膜にすることができる。粒子間ミクロボイ ドは、微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉 じていることが好ましい。閉じている空隙には、低屈折 率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面で の光の散乱が少ないとの利点もある。

【0032】ミクロボイドを形成することにより、低配 折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する成分の 屈折率の和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構 成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子やポリマ 一のような低屈折率層の構成成分の屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00である。そのため、ミクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。微粒子の平均粒径は、0.5~200mmであることが好ましく、3~70nmであることがさらに好ましく、5~40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一(単分散)であることが好ましい。

【0033】無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫 10 化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。また、無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。こ種類の金属を含む無機化合物を用いてもよ 20 い。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

【0034】無機微粒子内ミクロボイドは、例えば、粒 子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成 することができる。シリカの分子を架橋させると体積が 縮小し、粒子が多孔質になる。ミクロボイドを有する (多孔質) 無機微粒子は、ゾルーゲル法 (特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記 載) または析出法 (APPLIED OPTICS、27、3356頁 (198 8) 記載) により、分散物として直接合成することがで きる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に 粉砕して分散物を得ることもできる。市販の多孔質無機 微粒子(例えば、二酸化ケイ素ゾル)を用いてもよい。 ミクロボイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成 のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好 ましい。分散媒としては、水、アルコール(例、メタノ ール、エタノール、イソプロピルアルコール) およびケ トン(例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケト ン) が好ましい。

【0035】有機微粒子は、モノマーの重合反応 (例え 40 ば乳化重合法) により合成されるポリマー微粒子であることが好ましい。この有機微粒子も非晶質であることが好ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35~80重量%であることが好ましく、45~75重量%であることがさらに好ましい。また、有機微粒子内に、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させ、体積を縮小させることによりミクロボイドを形成させることも好ましい。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを合成するためのモノマーの20モル%以 50

上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノ マーの割合は、30~80モル%であることがさらに好 ましく、35~50モル%であることが最も好ましい。 上記有機微粒子の合成に用いられるモノマーとしては、 含フッ素ポリマーを合成するために用いるフッ素原子を 含むモノマーの例として、フルオロオレフィン類(例、 フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフ ルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフル オロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、ア クリル酸またはメタクリル酸のフッ素化アルキルエステ ル類およびフッ素化ビニルエーテル類が含まれる。フッ 素原子を含むモノマーとフッ素原子を含まないモノマー とのコポリマーを用いてもよい。フッ素原子を含まない モノマーの例には、オレフィン類(例、エチレン、プロ ピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン)、 アクリル酸エステル類 (例、アクリル酸メチル、アクリ ル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタク リル酸エステル類(例、メタクリル酸メチル、メタクリ ル酸エチル、メタクリル酸ブチル)、スチレン類(例、 スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン)、ビ ニルエーテル類(例、メチルビニルエーテル)、ビニル エステル類(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル)、 アクリルアミド類(例、N-tert-ブチルアクリルアミ ド、N-シクロヘキシルアクリルアミド)、メタクリル アミド類およびアクリルニトリル類が含まれる。多官能 モノマーの例には、ジエン類(例、ブタジエン、ペンタ ジエン)、多価アルコールとアクリル酸とのエステル (例、エチレングリコールジアクリレート、1,4-シ. クロヘキサンジアクリレート、ジペンタエリスリトール 30 ヘキサアクリレート)、多価アルコールとメタクリル酸 とのエステル (例、エチレングリコールジメタクリレー ト、1,2,4ーシクロヘキサンテトラメタクリレー ト、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート)、ジ ビニル化合物(例、ジビニルシクロヘキサン、1、4-ジビニルベンゼン)、ジビニルスルホン、ビスアクリル アミド類 (例、メチレンビスアクリルアミド) およびビ スメタクリルアミド類が含まれる。

【0036】ボイドを含有する低屈折率層に対しては、5~50重量%の量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10~30重量%であることがより好ましい。ポリマーと微粒子をを接着させることは、低屈折率層の強度付与のために好ましい。その方法としては、(1)微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させる方法、(2)微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成する方法、(3)微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用する方法、等が好ましく挙げられる。(1)の表面処

理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマー または(3)のバインダーポリマーであることが好まし い。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前 に、微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ま しい。(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノ マーを添加し、低屈折率層の塗布と同時または塗布後 に、重合反応により形成することが好ましい。 (1) ~ (3) を二種類または三種類組み合わせて、実施するこ とが好ましく、(1)と(3)の二種類の組み合わせ、 または(1)~(3)の三種類の組み合わせで実施する ことが特に好ましい。上記の方法については、特開平1 0-110173等に詳しく記載されている。

【0037】また、低屈折率層の素材として、オルガノ シラン等有機金属化合物の加水分解部分縮合物 (いわゆ るゾルゲル膜)も好ましい。このうちオルガノシシラン の加水分解部分縮合物が屈折率が低くかつ膜強度も強く 好ましく、より好ましくは光硬化性のオルガノシランの 加水分解部分縮合物である。オルガノシランの具体例と しては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ ン、テトライソプロポキシシラン、テトラーnーブトキ シシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエト キシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメ トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルト リメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、CF 3CH₂CH₂S i (OCH₃) 3, CF₃ (CF₂) 5CH₂ CH2Si(OCH3)3、yーグリシドキシプロピルト リメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリエト キシシラン、 y - アミノプロピルトリメトキシシラン、 y-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、y-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリ ロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラ ン、ジメチルジエトキシシラン、γーグリシドキシプロ ピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチ ルトリエトキシシラン、y-メルカプトプロピルメチル ジメトキシシラン、ァーメタクリロキシプロピルメチル ジメトキシシランなどが挙げられるが、本発明はこれら に限定されるものではない。また異なる2種以上のオル ガノシランを混合して用いることも普通に行われ、硬 さ、脆性、の調節、および官能基導入の目的で適宜調節 40 されることが好ましい。

【0038】オルガノシランの加水分解縮合反応は無溶 媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒としては有 機溶媒が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メ チルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタ ノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノ ール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1. 4 - ジオキサンなどを挙げることができる。加水分解縮 合反応は触媒存在下で行われることが好ましい。触媒と しては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、

酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸な どの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ア ンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジ ンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウ ム、テトラブトキシジルコニウム、などの金属アルコキ シド類、前記金属アルコキシド類と、アセト酢酸エチ ル、アセチルアセトンなどのとの金属キレート化合物 類、などが挙げられる。加水分解縮合反応はアルコキシ 基1モルに対して0.3~2.0モル、好ましくは0. 5~1. 0モルの水を添加し、上記溶媒および触媒の存 在下、25~100℃で、撹拌することにより行われ る。触媒の添加量はアルコキシ基に対して0.01~1 0モル%、好ましくは0.1~5モル%である。反応条 件はオルガノシランの反応性により適宜調節されること が好ましい。

【0039】オルガノシランの加水分解物および/また はその部分縮合物、いわゆるゾルゲル成分(以後このよ うに称する)を光硬化性とする場合は、ゾルゲル成分中 に光によって反応促進剤を発生する化合物を含有してい ることが好ましく、具体的には光酸発生剤あるいは光塩 基発生剤が好ましく、いずれもゾルゲル成分の縮合反応 を促進することができる。具体的には、光酸発生剤とし ては、ベンゾイントシレート、トリ (ニトロベンジル) ホスフェート、ジアリールヨードニウム塩、トリアリー ルスルホニウム塩などが挙げられ、光塩基発生剤として は、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ (メトキシベンジル) ヘキサメチレンジカルバメートな どを挙げることができる。このうち光酸発生剤がより好 ましく、具体的にはトリアリールスルホニウム塩、ジア リールヨードニウム塩、が好ましい。これらの化合物と 併用して増感色素も好ましく用いることができる。本発 明の光によって反応促進剤を発生する化合物の添加量と しては、低屈折率層塗布液全固形分に対して0.1~1 5%が好ましく、より好ましくは0.5~5%である。 本発明のゾルゲル成分による低屈折率層には、防汚性お よび滑り性付与の目的で、前述の含フッ素ポリマーも好 ましく併用される。含フッ素ポリマーのうち含フッ素ビ ニルモノマーを重合して得られるポリマーが好ましく、 さらにゾルゲル成分と共有結合可能な官能基を有するこ とが、ゾルゲル成分との相溶性および膜強度の観点で好 ましい。

【0040】 [高屈折率層および中屈折率層] 本発明に おいては、反射率の低減のために、透明支持体若しくは ハードコート層を付与した透明支持体と低屈折率層との 間に、髙屈折率層を設けることも好ましい。また、透明 支持体と高屈折率層との間に、2つの屈折率の中間の屈 折率の中屈折率層を設けることは、反射率の低減のため に、より好ましい。高屈折率層の屈折率は透明支持体よ りも0.05以上高いことが好ましい。具体的には1.

50 55~2.30であることが好ましく、1.57~2.

20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率 は、透明支持体の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間 の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、

1.55~1.80であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層の厚さは、5nm~100nmであることが好ましく、10nm~10nmであることがさらに好ましく、30nm~1nmであることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層の $^{\sim}$ イズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0041】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状(脂環式または芳香族)イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状(芳香族、複素環式、脂環式)基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0042】被膜形成能を有する有機金属化合物から、 髙屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金 属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状 であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属 アルコレート(例、チタンテトラエトキシド、チタンテ トラー I ープロポキシド、チタンテトラー n ープロポキ シド、チタンテトラーnーブトキシド、チタンテトラー sec-ブトキシド、チタンテトラーtert-ブトキ シド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ - I - プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ア ンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、 ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラー Iープロポキシド、ジルコニウムテトラーnープロポキ シド、ジルコニウムテトラーnーブトキシド、ジルコニ ウムテトラーsec-ブトキシド、ジルコニウムテトラー t ertーブトキシド)、キレート化合物(例、ジーイソ 40 プロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジー ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジーエ トキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセ チルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセ トネート、アルミニウムジーn-ブトキシドモノエチル アセトアセテート、アルミニウムジー1ープロポキシド モノメチルアセトアセテート、トリーnーブトキシドジ ルコニウムモノエチルアセトアセテート)、有機酸塩 (例、炭酸ジルコニールアンモニウム) およびジルコニ

ウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

【0043】屈折率の高い無機微粒子をモノマーと開始 剤、被膜形成能のある有機金属化合物、または高屈折モ ノマーを用いたポリマー中に分散してもよい。以上の高 屈折率層および中屈折率層の形成法中で、無機微粒子と ポリマーとを含むことが特に好ましい。

【0044】高屈折率層および中屈折率層に用いる無機 微粒子は、屈折率が1.80~2.80であることが好ましく、1.90~2.80であることがさらに好ましい。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、 $1\sim150$ nmであることが好ましく、 $1\sim100$ nmであることがらに好ましく、 $1\sim80$ nmであることが最も好ましい。塗布層中の無機微粒子の重量平均径は、 $1\sim20$ 0 nmであることが好ましく、 $5\sim150$ nmであることが好ましく、 $5\sim150$ nmであることがより好ましく、 $10\sim80$ nmであることがより好ましく、 $10\sim80$ nmであることが最も好ましい。無機微粒子の平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、 $10\sim400$ nm²/gであることが好ましく、 $20\sim200$ nm²/gであることがらに好ましく、 $30\sim150$ nm²/gであることが最も好ましい。

【0045】無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物 から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化 物の例には、二酸化チタン(例、ルチル、ルチル/アナ ターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造)、酸化 錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよ び硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化 インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金 属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素 を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分 の中で最も含有量(重量%)が多い成分を意味する。他 の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、F e、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、A 1、Mg、Si、PおよびSが含まれる。また、高屈折 率層の無機微粒子として導電性の微粒子を用い、帯電防 止層とすることも好ましい。導電性無機微粒子は、金属 の酸化物または窒化物から形成することが好ましい。

【0046】金属の酸化物または窒化物の例には、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが含まれる。酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(重量%)が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P、S、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子が含まれる。酸化錫および酸化インジウムの導電性を高めるために、Sb、P、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子を添加することが好ましい。Sbを含有する酸化錫(ATO)およびSnを含有する酸化インジウム(ITO)が特に好ま



しい。ATO中のSbの割合は、3~20重量%である ことが好ましい。 ITO中のSnの割合は、5~20重 量%であることが好ましい。無機微粒子を表面処理して もよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用 いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、 アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含 まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に 用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノール アミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチ タネートカップリング剤が含まれる。シランカップリン 10 グ剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わ せて実施してもよい。以上を組み合わせて処理されてい ても構わない。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、 立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ま しい。二種類以上の無機微粒子を高屈折率層および中屈 折率層内で併用してもよい。

【0047】高屈折率層および中屈折率層中の無機微粒 子の割合は、5~65体積%である。無機微粒子の割合 は、10~60体積%であることが好ましく、20~5 5体積%であることがさらに好ましい。上記の無機微粒 20 子は、分散物の状態で高屈折率層および中屈折率層の形 成に使用する。髙屈折率層および中屈折率層の無機微粒 子の分散媒体は、沸点が60~170℃の液体を用いる ことが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール (例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブ タノール、ベンジルアルコール)、ケトン(例、アセト ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シ クロヘキサノン)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸エ チル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エ チル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル)、脂肪族炭化水素 (例、ヘキサン、シクロヘキサン)、ハロゲン化炭化水 素(例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭 素)、芳香族炭化水素(例、ベンゼン、トルエン、キシ レン)、アミド(例、ジメチルホルムアミド、ジメチル アセトアミド、n-メチルピロリドン)、エーテル (例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロ フラン)、エーテルアルコール(例、1-メトキシー2 - プロパノール)が含まれる。トルエン、キシレン、メ チルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロへ キサノンおよびブタノールが特に好ましい。無機微粒子 40 は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例に は、サンドグラインダーミル(例、ピン付きビーズミ ル)、高速インペラーミル、ペッブルミル、ローラーミ ル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サン ドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好 ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分 散処理に用いる分散基の例には、ボールミル、三本ロー ルミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。 【0048】高屈折率層、及び中屈折率層は架橋してい

22 架橋しているポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン (飽和炭化水素)、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウ レタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよび メラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエ ーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレ フィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、 ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。また、架橋してい るポリマーに、アニオン性基を有することは、更に好ま しい。アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋して いる構造を有する。アニオン性基は、無機微粒子の分散 状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに 皮膜形成能を付与して皮膜を強化する機能を有する。 【0049】アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結 合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させ る。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖 に結合させることが好ましい。アニオン性基の例には、 カルボン酸基(カルボキシル)、スルホン酸基 (スル ホ) およびリン酸基 (ホスホノ) が含まれる。スルホン 酸基およびリン酸基が好ましい。アニオン性基は、塩の

状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチ オンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。ま た、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。 アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 - CO-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およ びこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であること が好ましい。ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返 し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコ ポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオ ン性基を有する繰り返し単位の割合は、2~96重量% であることが好ましく、4~94重量%であることがさ らに好ましく、6~92重量%であることが最も好まし い。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有してい てもよい。

【0050】ポリマーには、その他の繰り返し単位(ア ニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位)が含まれて いてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基 または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位および ベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基 または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、 無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。ベンゼ ン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。 なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環 は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋構 造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果 が得られる。アミノ基または四級アンモニウム基を有す る繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム 基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連 結基を介して主鎖に結合させる。アミノ悲または四級ア ンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結 るポリマーをバインダーとして用いることも好ましい。 50 合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニ

ウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アン モニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または 四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級 アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒 素原子に結合する基は、アルキル基であることが好まし く、炭素原子数が1~12のアルキル基であることが好 ましく、炭素原子数が1~6のアルキル基であることが さらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハ ライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四 級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基 10 は、-CO-、-NH-、-O-、アルキレン基、アリ ーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価 の基であることが好ましい。ポリマーが、アミノ基また は四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場 合、その割合は、0.06~32重量%であることが好 ましく、0.08~30重量%であることがさらに好ま しく、0.1~28重量%であることが最も好ましい。 【0051】架橋しているポリマーは、高屈折率層、及 び中屈折率層の塗布液(前述した無機微粒子の分散液) にモノマーとして添加し、層の塗布と同時または塗布後 20 に、重合反応によって形成することが好ましい。アニオ ン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分 散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーの 無機微粒子に対する使用量は、1~50重量%の範囲で あることが好ましく、5~40重量%の範囲であること が好ましく、10~30重量%であることが最も好まし い。また、アミノ基または四級アンモニウム基を有する モノマーは、塗布液中で分散助剤として機能する。アミ ノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーのアニ オン性基を有するモノマーに対する使用量は、3~33 重量%であることが好ましい。層の塗布と同時または塗 布後に、重合反応によってポリマーを形成すれば、層の **塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることがで** きる。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの 例には、多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエス テル (例、エチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、1、4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエ リスリトールテトラ (メタ) アクリレート)、ペンタエ リスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロー ルプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロール 40 エタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト ールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト ールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトー ルヘキサ (メタ) アクリレート、1、2、3-シクロヘ キサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリ レート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベン ゼンおよびその誘導体(例、1、4-ジビニルベンゼ ン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエス テル、1、4ージビニルシクロヘキサノン)、ビニルス ルホン (例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド

(例、メチレンビスアクリルアミド) およびメタクリル アミド等が上げられる。アニオン性基を有するモノマ 一、およびアミノ基または四級アンモニウム基を有する モノマーは市販のモノマーを用いてもよい。好ましく用 いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとして は、KAYAMARPM-21 、PM-2 (日本化薬(株) 製)、Antox MS-60、MS-2N、MS-NH4 (日本乳化剤(株) 製)、アロ ニックス M-5000、M-6000、M-8000シリーズ (東亞合成 化学工業(株)製)、ビスコート#2000シリーズ(大阪 有機化学工業(株)製)、ニューフロンティアGX-8289 (第一工業製薬(株)製)、NKエステル CB-1、A-SA (新中村化学工業(株)製)、AR-100、MR-100、MR-200 (第八化学工業(株)製)などがあげられる。また、好 ましく用いられる市販のアミノ基または四級アンモニウ ム基を有するモノマーとしてはDMAA(大阪有機化学 工業(株)製)、DMAEA、DMAPAA(與人 (株) 製)、ブレンマーQA(日本油脂(株)製)、ニ ューフロンティアC-1615 (第一工業製薬(株) 製)などがあげられる。

【0052】ポリマーの重合反応は、光重合反応または 熱重合反応を用いることができる。特に光重合反応が好 ましい。重合反応のため、重合開始剤を使用することが 好ましい。例えば、前述した熱重合開始剤、及び光重合 開始剤が挙げられる。

【0053】市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2~10重量%の範囲であることが好ましい。塗布液(モノマーを含む無機微粒子の分散液)を加熱して、モノマー(またはオリゴマー)の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

【0054】 [反射防止膜] 反射防止膜の各層またはその塗布液には、前述した成分(無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤)以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、グラビアコート法、ウィヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

【0055】本発明における反射防止フィルムの反射率は、2.5%以下であることが好ましい。ここで、反射50 率としては、波長450nmから650nmにおける鏡

(F

26

面での平均反射率で定義している。反射率としては、平 均反射率で1.8%以下がより好ましく、1.5%以下 がさらに好ましく、1.0%以下が特に好ましく、平均 反射率 0.8%以下の無反射 (AR) と呼ばれるフィル ムが最も好ましい。また、本発明において、反射防止膜 が防眩性を有することも好ましい。本発明のように、低 屈折率層の付与により、反射防止性を付与する場合に は、ヘイズ値を比較的低く保ち、フィルムを透過する画 像の鮮明性を悪化させないようにすることが好ましい。 ヘイズ値としては5.0~20.0%が好ましく、より 10 好ましくは5.0~15.0%である。本発明の、反射 防止フィルムに、表面処理をすることもできる。このよ うな表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ 放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー 放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処 理、オゾン酸化処理などが用いられる。表面処理は支持 体のみの時に実施しても良いし、反射防止層の各層の塗 工後に実施しても良い。特に、本発明の反射防止フィル ムを偏光板に貼り付けるためには、反射防止フィルムを 親水化処理することが好ましい。そのために特に好まし 20-いのはアルカリ処理である。ここで行われる「アルカリ 処理」は、本発明の防眩性反射防止フィルムが支持体と してトリアセチルセルロース(TAC)を用い、かつL CD用途で用いられる場合、通常「けん化処理」として 知られており、TACと偏光基体との接着性を持たせる ことができる。

【0056】アルカリ処理の方法としては、アルカリ水溶液に浸す方法であれば特に限定されない。アルカリ処理条件は反射防止層の表面形状が大きく変化しない範囲で適宜調整される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナ 30トリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液などが使用可能であり、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.1~25%が好ましく、0.5~15%がより好ましい。アルカリ処理温度は10~80℃、好ましくは20~60℃である。アルカリ処理時間は5秒~5分、好ましくは30秒~3分である。アルカリ処理後のフィルムは酸性水で中和した後、十分に水洗いを行うことが好ましい。水洗処理後のフィルムは十分に乾燥したあとに次の工程に用いられる。

【0057】反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表

示装置 (CRT) のような画像表示装置に適用する。C RT、PDP、ELD等では透明支持体を有する反射防 止フィルムは、粘着剤を介して透明支持体側を画像表示 装置の画像表示面に直接、もしくは他の機能性フィルム 等を介して接着することが好ましい。また、LCDの場 合は反射防止フィルムの透明支持体側を粘着剤層を介し て、偏光板の保護膜、もしくは偏光板に直接接着する か、反射防止膜の透明支持体側を直接偏光板に接着し、 反射防止面を画像表示面の最外層に設ける様に配置する ことが好ましい。これらの内、偏光層の2枚の保護フィ ルムのうち少なくとも1枚を本発明の反射防止フィルム を用いることが最も好ましい。本発明の反射防止フィル ムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が 防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすること ができる。また、本発明の偏光板において反射防止フィ ルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減 できる。

[0058]

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施 例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるも のではない

【0059】<反射防止フィルムサンプル1~4~C> (ハードコート層用塗布液Aの調製) JSR社製ハードコート素材デソライト27503のME K溶液 (固形分濃度72%、シリカ含量38%) 625gを、375gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50 重量%の混合溶媒に溶解した。混合物を撹拌した後、孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0060】(低屈折率層用塗布液Aの調製) 屈折率 1.42で、ポリジメチルシロキサン成分を共重合成分として含む熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN-7228、固形分濃度6重量%、JSR(株)製)210gにシリカゾル(MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30重量%、日産化学製)15.2gおよびメチルエチルケトン174gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0061】(低屈折率層用塗布液Bの調製)下記(化) 1-Aから1-E)に示した構造を持つフッ素含有ポリマーを合成した。

[0062]

【化1】

一般式(1)

- (1-A) w:x:y:z = 50:30:20:0 (モル比)
- (1-B) w:x:y:z = 50:25:20:5 (モル比)

n ≒ 4 (分子量約30)

- (1-C) w:x:y:z ≒ 50:25:20:5 (モル比) n ≒ 14 (分子量約1000)
- (1-D) w:x:y:z = 50:28:20:2 (モル比) n = 135 (分子量約10000)
- (1-E) w:x:y:z ≒ 50:28:20:2 (モル比) n ≒ 676 (分子豊約50000)

【0063】このフッ素ポリマーの分子量は数平均分子量で2.5万、重量平均分子量で4万であった。このポリマーをメチルイソブチルケトンに溶解して、4.0重 20量%溶液を調整し、低屈折率層用塗布液B-1~B-5を調製した。また、化1-Aの溶液に対し、分子量の異なるポリジメチルシロキサンKF-96(信越化学(株)社製)の分子量、添加量を変えて添加した塗布液B-6~B-10を調製した。KF-96の添加量は、表 2に示した表面物性になるように調整した。

【0064】(低屈折率層用塗布液Cの調製) 含フッ素シリカゾル(日産化学工業(株)社製LR201(全固形分濃度:4%、溶媒:エタノール/ブチルセロソルブ=50/50、日産化学工業(株)社製)) を低屈折率 30層用塗布液C-1として調整した。また、上記C-1液に、日本ユニカー製両末端シラノール変性シリコーンオイルL-9000(100)(分子量2500)、もしくはポリジメチルシロキサンKF-96を添加した塗布液C-2、C-3を作製した。

【0065】(低屈折率層用塗布液Dの調製) 市販のフッ素ポリマーサイトップCTX-809A(旭硝子(株)製、重量平均分子量約20万) をバートレルXF

(デュポン (株) 製)に溶解して、#3Dイヤーバーで、約100nmになるように希釈し、低屈折率層用塗布液D-1を作成した。得られた溶液に、ポリジメチルシロキサンKF-96(信越化学(株)、10cp)を量を変えて添加した液D-2、D-3を調製した。

【0066】(反射防止膜の作成)80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製、n=1.49)に、上記のハードコート層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4 μ mのハードコート層(n=1.50)を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液A、B-1~10、C-1~3、D-1~3をバーコーターを用いて塗布し、A、B-1~10、D-1~3については、120℃で10分乾燥・硬化させることにより表2に示した低屈折率層を形成した。また、C-1~3に関しては100℃で1分感乾燥後、120℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1 μ m、屈折率1.38の表面層を形成した。本発明のサンプル内容は、表1に示す。

[0067]

【表 1 】



					3.
サンプル	HС	低屈折率	フッ素ポ	シリコ	ーン
	塗布液	層塗布液	リマー	種類	分子量
1(本発明)	Λ	A	JN7228	_	_
2-A(比較例)	A	B-1	1-A	_	-
2-B(本発明)	A	B-2	1-B	_	_
2-C(本発明)	A	B-3	1-C	-	_
2-D(本発明)	A	B-4	1-D	_	_
2-E(本発明)	A	B-5	1-E	_	_
2-F(本発明)	A	B-6	1-A	KF-96	300
2-G(本発明)	A	B-7	1-A	KF-96	1000
2-川(本発明)	A	B-8	1-A	KF-96	5000
2-1(本発明)	A	B-9	1-A	KF-96	50000
2-J(本発明)	A	B-10	1-A	KF-96	50000
3-A(比較例)	A	C-1	LR201	-	_
3-B(本発明)	A	C-2	LR201	L-9000(100)	2500
3-C(本発明)	Λ	C-3	LR201	KF-96	5000
4-A(比較例)	A	D-1	サイトッフ°	_	
4-B(本発明)	A	D-2	サイトッフ°	KF -96	5000
4-C(本発明)	A	D-3	サイトッフ°	KF-96	5000

【0068】 (反射防止フィルムの評価) 得られたフィ ルムについて、以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~7 80 n m の波長領域において、入射角5°における分光 反射率を測定した。結果には450~650 n m の平均 30 フィルムを立て、以下のように評価した。 反射率を用いた。

(2) 各層の屈折率

各層の屈折率は反射率の測定結果より、屈折率をフィッ ティングにより計算して求めた。

(3) XPS測定

F1s/C1s、Si2p/F1s (表中では、F/C、Si/ Fと略)の値は、島津製作所製、ESCA-750 (解 析ソフトESPAC100S) により、フッ素原子、炭 素原子、ケイ素原子の測定を行い、各元素のピークの面 積比の値を用いた。

(4) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦 係数は、試料を25℃、相対湿度60%で2時間調湿し た後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mm o ステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/min にて測定した値を用いた。

(5) 垂直剥離帯電量測定

垂直剝離帯電試験は、本文中に記載の方法にて実施し た。相手フィルムとしてはポリエチレンテレフタレート を用い、25℃55%R日の条件で測定した。測定値は 50 5回目の剥離時の帯電の値を読んだ。

(6) ゴミ付着性

測定フィルムをガラス板にはり、除電した後、東レのト レシーを用いて往復10回擦る。ここに微細な発泡スチ ロールの粉を擬似ゴミとし、フィルム全体にかけた後に

◎: 擬似ゴミがほとんど全て落下する

○:擬似ゴミが80%以上落下する

△:擬似ゴミが50%以上落下する

×: 擬似ゴミが50%以上フィルム表面に残存する。 このゴミ付着性の試験は、サンプル調製直後と、サンプ ル塗布後にロールで、反射防止層塗布面とその反対の面 が接触した状態で2週間経時させたサンプルで実施し た。

(7)指紋付着性評価

- 40 サンプル表面に指紋を付着させてから、それをベンコッ トン(旭化成(株)製)で拭き取ったときの状態を観察 して、以下のように指紋付着性を評価した。
 - ◎: 簡単に指紋が拭き取れる
 - 〇:普通にふいて指紋が拭き取れる
 - △:しっかり擦れば指紋が拭き取れる

×:指紋が拭き取れずに残る

【0069】(8)ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP (日本電色工業 (株) 製) を用いて測定 した。



(9) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m2)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

◎: 蛍光灯の輪郭が全くわからない

〇: 蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

△: 蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

×:蛍光灯がほとんどぼけない

(10) ギラツキ評価

*作成した防眩性フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光 を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

〇:ほとんどギラツキが見られない

△:わずかにギラツキがある

×:目で識別できるサイズのギラツキがある

表 2、表 3 に反射防止フィルムサンプルの評価結果を示す。

[0070]

* 【表 2】

サンブル	低屈折率層	反射率	F/C	Si/F	動摩擦係数
	(屈折率)	(%)	1		
1(本発明)	1.42	2.2	0.40	0.90	0.10
2-A(比較例)	1.42	2.2	3.0	0.03	0.40
2-B(本発明)	1.42	2.2	2.5	0.07	0.20
2-C(本発明)	1.42	2.2	2.0	0.12	0.18
2-D(本発明)	1.43	2.4	1.2	1.0	0.12
2-E(本発明)	1.43	2.4	0.5	1.8	0.10
2-F(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.20	0.18
2-G(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.10	0.18
2-H(本発明)	1.43	2.4	1.8	0.40	0.15
2-1(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.30	0.15
2-J(比較例)	1.43	2.4	0.1	2.5	0.08
3-A(比較例)	1.38	1.5	4.5	0.20	0.30
3-B(本発明)	1.40	1.9	2.8	0.45	0.18
3-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.40	0.20
4-A(比較例)	1.38	1.5	6.0	0.0	0.35
4-B(本発明)	1.39	1.7	4.0	0.10	0.20
4-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.20	0.15

[0071]

【表3】



11.5	714444.03	1		T
サンブル	剥離帯電	ゴミ付着	ゴミ付着	指紋拭取性
	(pQ/cm²)	(塗布直後)	(2week後)	<u></u>
1(本発明)	+80	0	0	0
2-A(比較例)	-400	×	×	Δ
2-B(本発明)	-180	Δ	Δ	Δ
2-C(本発明)	-100	0	0	0
2-D(本発明)	+50	0	0	0
2-E(本発明)	+180	Δ	Δ	0
2-F(本発明)	-80	0	×	Δ
2-G(本発明)	-100	0	Δ	0
2-H(本発明)	-50	0	Δ	0
2-1(本発明)	-50	0	Δ	0
2-J(比較例)	+300	×	×	Δ
3-A(比較例)	-800	×	×	Δ
3-B(本発明)	-100	Δ	Δ	0
3-C(本発明)	-130	Δ	×	0
4-A(比較例)	-500	×	×	0
4-B(本発明)	-120	Δ	×	0
4-C(本発明)	-50	0	Δ	0

【0072】表2、表3に示される結果から、以下のことが明らかである。本発明のF1s/C1sが0.2~5.0、Si2p/F1sが0.05~2.0、動摩擦係数0.25以下のサンプルでは、サンプル調製直後のゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。それに対して上記の値が本発明の範囲から外れるサンプル2-A、2-J、3-A、4-Aは、サンプル調製直後及び2週間経過後のいずれもゴミ付着性が悪い。また、ポリオルガノシロキサンの分子量が500以上のサンプル(2-G,H、I他)は、経時でのゴミ付着性悪化が少なく、さらに、ポリオルガノシロキサンが、フッ素ポリマーと化学的に結合している1、2-B~E、3-Bは、経時でのゴミ付きの悪化がほとんどない。

【0073】<反射防止フィルムサンプル5-A~6-D>

(二酸化チタン分散物の調製) 二酸化チタン (一次粒子 40 重量平均粒径:50nm、屈折率:2.70)30重量部、アニオン性ジアクリレートモノマー (PM21、日本化薬(株)製)4.5重量部、カチオン性メタクリレートモノマー (DMAEA、興人(株)製)0.3重量部およびメチルエチルケトン65.2重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【 0 0 7 4 】 (A T O 分散物の調製) A T O (アンチモ ジベンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物 ン含有酸化錫、比表面積:9 5 m²/g、粉体比抵抗: (D P H A、日本化薬 (株) 製) 0. 7 6 g を加え、室 2 Ω・c m) 3 0 重量部、下記のアニオン性ジアクリレ 50 温で3 0 分間攪拌した後、孔径 0. 4 μ m のポリプロピ

ートモノマー (PM21、日本化薬(株)製)4.5重量部、およびシクロヘキサノン65.5重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、ATO分散物を調製した。

(高屈折率層用塗布液Aの調製)シクロへキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.14gおよび光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.04gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物6.1gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液Aを調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は1.70であった。

【0075】(高屈折率層用塗布液Bの調製)シクロヘキサノン1152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.06gおよび光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.02gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物13.13gとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)0.76gを加え、窒温で30分間拇指した後、30分間切捨しため、30分間切捨しため、30分間切りによりないましたりによりないませんが、30分間切りによりないまりないました。

レン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液Bを 調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈 折率を測定したところ、屈折率は1.95であった。 【0076】 (高屈折率層用塗布液Cの調製) シクロへ キサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37. 0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイ ギー社製) 0. 07gおよび光増感剤(カヤキュアーD ETX、日本化薬(株)製)0.02gを溶解した。さ らに、上記のATO分散物12.5gと、ジペンタエリ スリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトー 10 ルヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬 (株) 製) 1.2 gを加え、室温で30分間攪拌した 後、孔径 0. 4 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ 過して、高屈折率層用塗布液Cを調製した。この塗布液 を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したとこ ろ、屈折率は1.70であった。

【0077】(防眩性ハードコート層用塗布液Aの調 製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペ ンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DP HA、日本化薬(株)製)125g、ビス(4ーメタク リロイルチオフェニル)スルフィド (MPSMA、住友 精化(株)製)125gを、439gのメチルエチルケ トン/シクロヘキサノン=50/50重量%の混合溶媒 に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキ ュア907、チバガイギー社製) 5.0gおよび光増感 剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)3.0 gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加え た。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈 折率は1.60であった。さらにこの溶液に平均粒径3 μ mの不定形シリカ粒子(商品名:ミズカシル P − 5 2 6、水澤化学工業(株)製)10gを添加して、高速デ ィスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、 孔径10μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して ハードコート層の塗布液を調製した。

【0078】(防眩性ハードコート層用塗布液Bの調製)シクロヘキサノン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら平均粒径20nmの二酸化ジルコニウム粒子分散物含有ハードコート塗布液(KZ-7991、JSR(株)製)217.0g、を添加した。この溶液にジペンタエ 40リスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)を添加して、屈折率1.65に調整した。さらにこの溶液に風力分級により5μm以上の粗大粒子を除いた平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子(商品名:SX-200H、綜研化学(株)製)5gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径3μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0079】 (防眩性ハードコート層用盤布液Cの調

製) ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペ ンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DP HA、日本化薬(株)製)250gをメチルエチルケト ン/シクロヘキサノン=50/50重量%の混合溶媒4 39gに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤 (イ ルガキュア907、チバガイギー社製) 7. 5gおよび 光増感剤 (カヤキュアーDETX、日本化薬 (株) 製) 5. 0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液 を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗 膜の屈折率は1.53であった。さらにこの溶液に風力 分級により 5 μ m以上の粗大粒子を除いた平均粒径 2. 0μmの架橋ポリスチレン粒子(商品名:SX-200 H、綜研化学(株)製)10gを添加して、高速ディス パにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径 3 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過してハード コート層の塗布液を調製した。

【0080】 (低屈折率層用塗布液Eの調製) 平均粒径 15 n mのシリカ微粒子のメタノール分散液 (メタノー ルシリカゾル、日産化学(株)製)200gにシランカ ップリング剤(KBM-503、信越シリコーン(株) 製)3gおよび0.1N塩酸2gを加え、室温で5時間 撹拌した後、3日間室温で放置して、シランカップリン グ処理したシリカ微粒子の分散物を調製した。分散物3 5. 04gに、イソプロピルアルコール58. 35gお よびジアセトンアルコール39.34gを加えた。ま た、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー 社製) 1. 02gおよび光増感剤 (カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製) 0.51gを772.85gの イソプロピルアルコールに溶解した溶液を加え、さら に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペ ンクエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DP HA、日本化薬(株)製)25.6gを加えて溶解し た。得られた溶液67.23gを、上記分散液、イソプ ロピルアルコールおよびジアセトンアルコールの混合液 に添加した。混合物を20分間室温で撹拌し、孔径0. 4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈 折率層用塗布液Eを調製した。この塗布液を塗布、乾燥 し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は 1.40であった。

【0081】(オーバーコート層用塗布液Aの調製)ポリジメチルシロキサン成分を共重合成分として含む熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN-7228、固形分濃度6重量%、JSR(株)製)の低分子量成分を減量したサンプルを作製した。このフッ素ポリマーの分子量は数平均分子量で5万、重量平均分子量で7万であった。このポリマーをメチルイソブチルケトンに添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、1.0重量%のオーバーコート層用塗布液Aを調製した。

【0082】 (オーバーコート層用途布液 Bの調製) K



P-801M (信越化学 (株) 製) 30gを570gの フロリナートFC-77 (3M製) に添加、攪拌の後、 孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、 オーバーコート層用塗布液Bを調製した。

【0083】(反射防止膜の作成)

 $(サンプル5-A\sim Eの調製) 80 \mu mの厚さのトリア$ セチルセルロースフイルム(TAC-TD80U、富士 写真フイルム(株)製、屈折率約1.49)に、実施例 1 と同様にハードコート層用塗布液Aをバーコーターを 用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗 10 層上に表4に示したように、下記の防眩性ハードコート 布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコート層 (n= 1.50)を形成した。その上に、1層目の高屈折率層 として、上記高屈折率層用塗布液AもしくはCをバーコ ーターを用いて塗布し、60℃で乾燥の後、紫外線を照 射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.7 0) を形成した。また、高屈折率層用塗布液 Cを塗布、 硬化後の塗膜の表面抵抗は、5×10¹⁰Ω/s q であっ た。さらに、下記表4に示したように、2層目の高屈折 率層として、上記高屈折率層用塗布液Bをバーコーター を用いて塗布し、60℃で乾燥の後、紫外線を照射して 20 塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.95)を形 成した。その上に、下記表4に示したようにサンプル5 -A~5-Cについては、上記低屈折率層用塗布液Aを バーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さら に120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096µmの 低屈折率層を形成した。また、5-E、5-Fについて は、表4に示したように、低屈折率層用塗布液Eをバー コーターを用いて塗布し、 60℃で乾燥の後、紫外線 を照射して塗布層を硬化し、約85nmの低屈折率層を 形成した。その後に上記オーバーコート用塗布液A、B 30 をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、1*

*20℃で10分乾燥・硬化させることにより約15nm のオーバーコート層を形成した。

38

【0084】 (サンプル6-A~Fの調製) 80μmの 厚さのトリアセチルセルロースフイルム(TAC-TD 800、富士写真フイルム (株) 製、屈折率約1.4 9) に、実施例1と同様にハードコート層用途布液Aを バーコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外 線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコ ート層 (n=1.50) を形成した。このハードコート 用塗布液を塗布した。防眩性ハードコート層用塗布液A については、バーコーターを用いて塗布し、120℃で 乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400 mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射 して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmの防眩性ハード コート層を形成した。防眩性ハードコート層用塗布液B は、バーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層 と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5μm のハードコート層を形成した。防眩性ハードコート層用 塗布液Cは、バーコーターを用いて塗布し、上記ハード コート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約 1. 5 μ mのハードコート層を形成した。その上に、表 4に示したように低屈折率層用塗布液をバーコーターを 用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で1 O分間熱架橋し、厚さ0. 096 μmの低屈折率層を形 成した。表5、表6に反射防止フィルムサンプルの評価 結果を示す。

[0085]

【表4】

サンプル H C層 高屈折率 高屈折率 高屈折率 防眩層 低屈折率層 防汚履 5-A(本発明) A A(n=1.70) A(n=1.42) 5-B(本発明) A C(n=1.70) A(n=1.42) 5-C(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) - A(n=1.42) 5-D(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) - E(n=1.40) A 5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) - E(n=1.40) B 6-A(本発明) A B A(n=1.42) 6-B(本発明) A B B-8(n=1.43) 6-C(本発明) A C A(n=1.42) 6-D(本発明) A D A(n=1.42)							
5-A(本発明) A A(n=1.70) — — A(n=1.42) — 5-B(本発明) A C(n=1.70) — — A(n=1.42) — 5-C(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — A(n=1.42) — 5-D(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) A 5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) B 6-A(本発明) A — — B A(n=1.42) — 6-B(本発明) A — — C A(n=1.42) — 6-C(本発明) A — — C A(n=1.42) —	サンブル	H C層	高屈折率	高屈折率	防眩層	低屈折率層	防污層
5-B(本発明) A C(n=1.70) — — A(n=1.42) — 5-C(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — A(n=1.42) — 5-D(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) A 5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) B 6-A(本発明) A — B A(n=1.42) — 6-B(本発明) A — B B-8(n=1.43) — 6-C(本発明) A — — C A(n=1.42) —			屠(1)	層(2)		塗布被	
5-C(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — A(n=1.42) — 5-D(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) A 5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) B 6-A(本発明) A — B A(n=1.42) — 6-B(本発明) A — B B-8(n=1.43) — 6-C(本発明) A — C A(n=1.42) —	5-A(本発明)	A	A(n=1.70)	. —	_	A(n=1.42)	-
5-D(本発明) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) A 5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) B 6-A(本発明) A — B A(n=1.42) — 6-B(本発明) A — — B B-8(n=1.43) — 6-C(本発明) A — — C A(n=1.42) —	5-B(本発明)	A	C(n=1.70)	_	-	A(n=1.42)	-
5-E(比較例) A A(n=1.70) B(n=1.95) — E(n=1.40) B 6-A(本発明) A — — B A(n=1.42) — 6-B(本発明) A — — B B-8(n=1.43) — 6-C(本発明) A — — C A(n=1.42) —	5-C(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	-	A(n=1.42)	1
6-A(本発明) A - - B A(n=1.42) - 6-B(本発明) A - - B B-8(n=1.43) - 6-C(本発明) A - - C A(n=1.42) -	5-D(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	_	E(n=1.40)	A
6-B(本発明) A - - B B-8(n=1.43) - 6-C(本発明) A - - C A(n=1.42) -	5-E(比較例)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	-	E(n=1.40)	В
6-C(本発明) A - C A(n=1.42) -	6-A(本発明)	A	-	-	В	A(n=1.42)	-
	6-B(本発明)	A	-	_	В	B-8(n=1.43)	
6-D(本発明) A - D A(n=1.42) -	6-C(本発明)	A	1	_	С	A(n=1.42)	_
	6-D(本発明)	A	_	_	D	A(n=1.42)	-



サンブル	反射率	ヘイズ	AG性	ギラツキ	F/C	Si/F	動摩擦
	(%)						係数
5-A(本発明)	0.8	_	_	_	0.60	0.50	0.10
5-B(本発明)	0.8	-	. –	_	0.40	0.90	0.12
5-C(本発明)	0.4	_	-	_	0.30	0.80	0.11
5-D(本発明)	0.5	-	_	_	1.0	0.20	0.12
5-E(比較例)	0.5		-		6.0	0.05	0.35
6-A(本発明)	1.2	13.0	0	0	0.4	0.7	0.12
6-B(本発明)	1.4	14.0	0	0	1.7	0.4	0.14
6-C(本発明)	1.1	9.0	0	0	0.7	0.3	0.11
6-D(本発明)	1.3	18.0	0	Δ	0.6	0.5	0.11

[0087]

* *【表6】

サンブル	剥離帯電	ゴミ付着	ゴミ付着	指紋拭取性
		(塗布直後)	(2veek後)	_
5-A(本発明)	+50	0	0	0
5-B(本発明)	+70	0	0	0
5-C(本発明)	+80	0	0	©
5-D(本発明)	+20	0	0	©
5-E(比較例)	-700	×	×	0
6-A(本発明)	+80	0	0	0
6-8(本発明)	-50	0	Ο~Δ	0
6-C(本発明)	+60	0	0	0
6-D(本発明)	+90	0	0	0

【0088】表5、表6の結果から以下のことが明らかである。本発明のF1s/C1sが0.2~5.0、Si2p/F1sが0.05~2.0、動摩擦係数0.25以下のサンプルでは、サンプル調製直後のゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。それに対して上記の値が本発明の範囲から外れる5-Eは、サンプル調製直後のゴミ付着性が悪い。また、帯電防止層を設けたサンプル5-Cは、特にすぐれたゴミ付着性を示す。また、表4において、高屈折率層を設けた5-A~D、防 40 眩層を設けた6-A~Dののサンプルは、高屈折率層、防眩層を設けたことにより、前出のサンプル1にくらべ、反射率がさがり、外光の映り込みが少なく、良好な性能を示した。

【0089】次に、実施例5-B、C、6-Cのフィルムをけん化処理し、偏光板の片側の保護フィルムとして用い、反射防止偏光板を作成した。この反射防止偏光板表面のF1s/C1sは0.60、Si2p/F1sは0.25、動摩擦係数は0.11であり、ゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。この偏光板を用 50

いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成 したところ、ゴミ付着が少なく、防汚性が良好で、外光 の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、 反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

[0090]

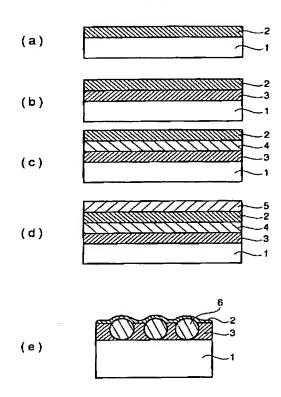
【発明の効果】以上のように本発明の反射防止フィルムは、反射率が低く、ゴミ付着が少なく防汚性が良好で、 帯電防止性に優れる。また、本発明の反射防止フィルム を用いた画像表示装置は、ゴミ付着が少なく、防汚性が 良好で、外光の映り込みがないため、優れたコントラス トが得られ、反射像が目立たず優れた視認性を有する。 【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の層構成を示す断面模式図である。 【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 低屈折率層
- 3 ハードコート層
- 4 高屈折率層
- 5 防汚層

粒子





フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB23 BB63

2K009 AA05 AA15 BB24 BB28 CC03

CC09 CC26 CC42 DD02

4F100 AA20 AA20H AA21 AA21H

AA28 AA28H AA29 AA29H

AA33 AJ06 AK17B AK25

AK42A AK52B AK57 AR00B

AROOC AROOD ASOOE ATOOA BA02 BA03 BA04 BA05 BA07

BA10A BA10B BA10E CA23

GB41 JA07B JG04 JG10

JK20B JL06 JL06E JN01A

JN06 JN18B JN18C JN30B

JN30C JN30D YY00 YY00B